

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-178101
(43)Date of publication of application : 22.07.1988

(51)Int. Cl. C08B 33/02
C08B 31/04
C08B 37/08

(21)Application number : 62-065989 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 20.03.1987 (72)Inventor : OKAMOTO YOSHIO
HATADA KOICHI

(30)Priority

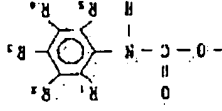
Priority number : 61 62828 Priority date : 20.03.1986 Priority country : JP
62 49144 04.03.1987 JP

(54) ALKYL-SUBSTITUTED PHENYLCARBAMATE DERIVATIVE OF POLYSACCHARIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an alkyl-substd. phenylcarbamate derivative of a polysaccharide with its hydroxyl groups substd. by specified groups, which is useful as functional materials, particularly as a packing for optical resolution.

CONSTITUTION: The title product is an alkyl-substd. phenylcarbamate derivative of a polysaccharide (except cellulose) with 80W100% of its hydroxyl groups substd. by groups of formula 1, where R1WR5 are each H or a 1W8C alkyl group, at least one of which is a 1W8C alkyl group. The polysaccharides used may be any of synthetic or natural polysaccharides and those modified from natural substances, as far as it is optically active. They are preferably those which are highly regular in their bonding pattern, more preferably amylase, β -1,4-chitosan, chitin, β -1,4-mannan, inulin and curdlan. These polysaccharides should preferably have a number-average degree of polymerization of at least 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

特開昭63-178101 (2)

(式中、R₁、R₂は水素原子もしくは炭素数1乃至8のアルキル基であり、そのうちの少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基である。)

本発明における多環とは、合成多環、天然多環及び天然物由来多環のいずれかを問わず、芳香性であればいかなるものでも良いが、好ましくは結合様式の規則性の高いものである。例示すればα-1,4-グルカン(7ミロス、7ミロペクチン)、α-1,6-グルカン(デキストラン)、β-1,6-グルカン(ブツラン)、β-1,3-グルカン(例えば、カードラン、シロフィラン等)、α-1,3-グルカン、β-1,2-グルカン(Cross Cell多環)、β-1,4-ガラクトサン、β-1,4-マンナン、α-1,6-ママン、β-1,2-ガラクトサン(イヌリン)、β-2,6-ガラクトサン(レバン)、β-1,4-キシラン、β-1,3-キシラン、β-1,4-キトサン、β-1,4-N-アセチルキトサン(キタン)、アルラン、アガロース、アルギン酸等であり、7ミロスを含有する凝結物なども含まれる。

式(1)のR₁、R₂は水素原子もしくは炭素数1乃至8のアルキル基、好ましくは水素原子もしくはメチル基で、そのうち少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基であり、好ましくはメチル基である。

本発明に係るカルバノート誘導体の合成には、通常アルコールとイソシアナートからウレタンを生ずる反応をそのまま適用できる。例えば、適当な溶媒中で三価アミン等のルイス塩基、または錯化合物等のルイス酸を触媒として、対応するイソシアナートと多環を反応させることにより得ることができ、また、イソシアナートの合成は、例えば、対応するアミン誘導体のアミノ基にホスゲンを用いることにより容易に得ることができ、

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、化合物やその光学異性体を分離する目的で使用するには、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーなどのクロマトグラフィー法を用いるのが一般的であるが、この他、分離を行うこともできる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

多環カルバノート誘導体を担体に担持させる。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、液体クロマトグラフィー法に適用するには、精製としてカラムに充填する方法が一般的であり、その方法としては、担体は多孔質であることが好ましく、粒子は多孔質であることが好ましく、更に分離剤の耐圧能力の向上、保持速度による影響、吸着の防止、保持速度の向上のために、多環カルバノート誘導体を担体に担持させることが好ましい。

担体として用いる場合の粒子の大きさは、担体の大きさは使用するカラムの大きさによって異なるが、1μm〜100μmであり、好ましくは1μm〜300μmである。担体は多孔質であることが好ましく、その平均孔径は10Å〜100Åであり、好ましくは、50Å〜5000Åである。担体に担持させる多環カルバノート誘導体の量は担体に対して1〜100重量%、好ましくは5〜50重量%である。

⑤ 日本国特許庁(JP) ⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A) 昭63-178101

⑧ Int. Cl.⁴ 33/02
C 08 B 31/04
31/08
⑨ 出願 昭62(1987)3月20日
⑩ 特許請求の範囲 1 (全9頁)

⑪ 発明の名称 多環のアルキル置換フェニルカルバノート誘導体

⑫ 特許 昭62-65989

⑬ 出願 昭62(1987)3月20日

⑭ 優先権主張 ⑮ 昭61(1986)3月20日⑯ 日本(JP)⑰ 特願 昭61-62828

⑱ 昭62(1987)3月4日⑲ 日本(JP)⑳ 特願 昭62-49144

㉑ 発明者 岡本 佳男 兵庫県尼崎市武庫之荘東1丁目24-11

㉒ 発明者 知田 耕一 大阪府池田市旭丘3-4-11

㉓ 出願人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鼓町1番地

㉔ 代理人 井理士 古谷 馨

① 発明の名称 多環のアルキル置換フェニルカルバノート誘導体

② 特許請求の範囲 水酸基の80%乃至100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多環(四し、セルロースを除く)のアルキル置換フェニルカルバノート誘導体。

(式中、R₁、R₂は水素原子もしくは炭素数1乃至8のアルキル基であり、そのうちの少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基である。)

③ 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野) 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

④ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑤ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑥ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑦ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑧ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑨ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑩ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑪ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑫ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑬ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑭ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑮ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑯ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑰ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑱ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑲ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

⑳ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

㉑ 発明の要旨 本発明は、多環カルバノート誘導体に関するものである。本発明は、多環カルバノート誘導体を用いた多環置換フェニルカルバノート誘導体に関する。

特開63-178101 (3)

る方法は化学的方法でも物理的方法でもよい。物理的方法としては、多量カルバマイト誘導体を可溶性の溶剤に溶解させ、固体と良く混合し、減圧または加温下、気流により溶剤を留去させる方法や、多量カルバマイト誘導体を可溶性の溶剤に溶解させ、固体と良く混合した後、多量カルバマイト誘導体に対し不溶性の溶剤に分散させることにより可溶性溶剤を蒸発させてしまう方法もある。この様に得られた分離物は、加熱、溶媒の添加、洗浄などの通常の処理を行うことにより、その分離度を改善することも可能である。

用いる固体としては多孔質有機固体または多孔質無機固体があり、好ましくは多孔質無機固体である。多孔質有機固体として適当なものは、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリレート等からなる高分子物質が挙げられる。多孔質無機固体として適当なものは、シリカ、アルミナ、マグネシア、ガラス、カオリン、酸化チタン、ケイ酸塩などであり、これらの表面

に、多量カルバマイト誘導体との親和性を良くしたり、固体自身の表面の特性を改善するたために処理をしたものを用いても良い。表面処理の方法としては有機シラン化合物によるシラン化処理やプラズマ処理による表面処理方法等がある。

液体クロマトグラフィーあるいは薄層クロマトグラフィーを行う場合の展開溶媒としては多量カルバマイト誘導体を溶解またはこれと反応するものを缺いて特に制約はない。該多量カルバマイト誘導体を化学的方法で固体に結合したり、架橋により不溶化した場合にはこれと反応するものを缺いて特に制約はない。

一方、薄層クロマトグラフィーを行う場合には、0.1 mm~0.1 mm程度の粒子からなる該分離剤と、必要であれば少量の結合剤より成る厚さ0.1 mm~100 mmの層を支持体上に形成すれば良い。

又、固分離を行う場合には中空あるいはフィルムとして用いる。

(発明の効果)

本発明の多量カルバマイト誘導体は、難燃材料として極めて有用な物質であり、特に各種化合物の分離に有効であり、とりわけ従来の分離剤であった化学的性質の分離、即ち元素分析用分離剤として有用なものである。

(実施例)

以下、本発明を實施例によって詳述するが、本発明はこれら實施例に限定されるものではない。

例、實施例中で要される用語の定義は次の通りである。


$$\text{容量比}(V_1) = \frac{(\text{対象体の保持時間}) - (\text{デッドタイム})}{(\text{デッドタイム})}$$

$$\text{分離係数}(\alpha) = \frac{\text{より早く吸着される対象体の容量比}}{\text{より遅く吸着される対象体の容量比}}$$

$$\text{分離度}(R_s) = \frac{2 \times (\text{より早く吸着される対象体とより遅く吸着される対象体の保持時間の差})}{\text{両ピークのピーク幅の合計}}$$

に保持させ、ステンレス製の長さ25cm、内径0.46cmのカラムに充填し、表-1に示す各種のラセミ化合物の光学分割を行ったところ表-1に示すような良好な結果が得られた。

尚、溶媒にはヘキサゴンと2-プロパノールの9:1混合溶媒を用いた。表中 k' は最初に得出すエンタチオマーの保持容量比を、また α は分離係数を、 R_s は分離度を示す。

ラセミ体	k'	α	R_s
ベンゾイン	3.14 (1)	1.21	2.01
トランス-スチレンベンゾイン	0.42 (1)	3.40	7.88
2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメチルピコニル	2.46 (1)	2.11	6.38
	3.25 (1)	2.01	3.59
Ph ₂ C=CH-OPh	2.65 (1)	1.98	5.48
2,2'-トリフルオロ-1,1'-ビス(9-アンスリル)エタノール	1.30 (1)	1.15	0.75
レダグ-塩基	0.53 (1)	1.58	2.30

注) ①: Phはフェニル基を示す。

実施例2

アミロースの代わりに架橋を用いた以外は實施例1と同様にして、原料の3.5-ジメチルフェニルカルバマイト誘導体を得た。ピリジン可

溶媒の収率は14%で、残りは不溶性の物質であった。

得られたカルバマイト誘導体について應用例1と同様に各種のラセミ化合物の光学分割を行ったところ、同様に良好な結果が得られた。

実施例3

キトサントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマイト) の合成

キトサン0.801g、ピリジン50ml、イソシアニ酸-3.5-ジメチルフェニル5.5mlを、窒素気流中で加熱還流撹拌し、43.5時間反応させた。すべての反応溶液をメタノール中に注ぎ入れ、比濁物をガラスフィルターで吸め、メタノールで洗浄し、40℃で5時間減圧乾燥し、生成物 (キトサントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマイト)) 3.418gを得た。

得られた生成物 (CHCl₃:CF₃CO₂H (9:1) 可溶部) の元素分析値を以下に示す。

	C	H	N
実測値 (%)	68.70	6.68	9.44
計算値 (%)	68.77	6.35	9.30

又、得られた生成物の赤外線吸収スペクトルを第1図、その CHCl₃:CF₃CO₂H (9:1) 可溶部の赤外線吸収スペクトルを第2図に示す。

應用例2

實施例3で得られた生成物は、通常阻性剤に使用している溶媒 (クロロホルム、メタノール、ピリジン、ジメチルアセトアミドなど) に対し溶解しない。このため、得られた生成物のCHCl₃:CF₃CO₂H (9:1) 可溶部0.525gを約100℃に加熱したピリジン12mlに溶解し、シリカゲル (3-アミノトリエトキシシラン処理、メノル社製) クロソファー-31-1000) 2.50gに保持させた。

このようにして調製した充填剤を長さ25cm、内径0.46cmのカラムに充填し、溶媒としてヘキサゴン/2-プロパノール (90/10) を用い、流速 0.5ml/min、温度25℃の条件下で、表-2に示す各種のラセミ化合物の光学分割を行ったところ、表-2に示すような良好な結果が得られた。

特開昭63-178101(5)

ラセミ体 ¹	α ¹	α ²	α ³
	0.22 (-)	~1	
	0.30 (-)	~1	
	1.73 (-)	1.07	
	0.58 (-)	1.27	
	0.90 (-)	1.33	1.10
	1.31 (-)	1.17	0.74
	0.53 (-)	1.10	

ラセミ体 ¹	α ¹	α ²	α ³
	0.65 (-)	1.11	0.75
	4.90 (-)	~1	
	1.49 (-)	1.15	0.81

注) α¹ : Ph : フェニル基を示す。
 Tr : トリチル基 (Ph)₃C- を示す。
 acac : アセチルアセトン基を示す。
 α² : α¹, α², α³ は異-1 と同じ意味を示す。

特開昭63-178101(6)

α¹, 内径0.46cmのカラムに充填した (これをカラム1とする)。
 又、同様に実施例5で得られたデキストラントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマート) を充填したものをカラム2に充填した (これをカラム2とする)。
 これらのカラムにより、溶離液としてヘキサノ-2-プロパノール (90/10) を用い、流速0.5ml/min、温度25℃の条件下で、異-3に示す各値のラセミ化合物の化学分離を行ったところ、異-3に示すような良好な結果が得られた。

表 - 3

ラセミ体 ¹	カラム1 α ¹	カラム2 α ²
Ph ₃ C-CH-OH Ph	1.57 (+)	1.57 (+)
トラン-2-ブチル-2-ペンタノール	—	1.26 (+)
トランス-2-ブチル-2-ペンタノール	1.38 (+)	—
2,3-ジヒドロキシ-6,6'-ジメチルビフェニル	1.54 (-)	—
CONHPh CONHPh	1.44 (+)	1.35 (+)

出願人代理人 古 谷 孝

実施例 4

アミローストリス (3,5-ジメチルフェニルカルバマート) の合成

アミロース0.800g (4.93mmol)、p-トルイルイソシアネート5.07g (38.1mmol)、ピリジン40mlを100℃で24時間加熱攪拌した後、400mlのメタノールに投入した。生じた沈澱をガラスフィルターで吸め、メタノールで洗浄し、60℃で3時間減圧留置乾燥し、アミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) を得た。

収量2.38g (85.9%) であった。
 得られた生成物の元素分析値を以下に示す。

	C	H	N
実測値 (%)	62.79	5.46	7.39
計算値 (%)	64.16	5.56	7.48

実施例 5

デキストラントリス (3,5-ジメチルフェニルカルバマート) の合成

デキストラン1.00g (6.17mmol)、N,N-ジメチルアセチルアミド30ml、塩化リチウム1.5gを

100℃で30時間加熱攪拌しデキストランを得た。さらに、3.5-ジメチルフェニルイソシアネート8.63g (58.7mmol)、ピリジン2.0mlを加え、100℃で27時間加熱攪拌した後、1.5lのメタノールに投入した。生じた沈澱をガラスフィルターで吸め、メタノール、ピリジンで洗浄し、40℃で2時間減圧留置乾燥し、デキストラントリス (3,5-ジメチルフェニルカルバマート) を得た。

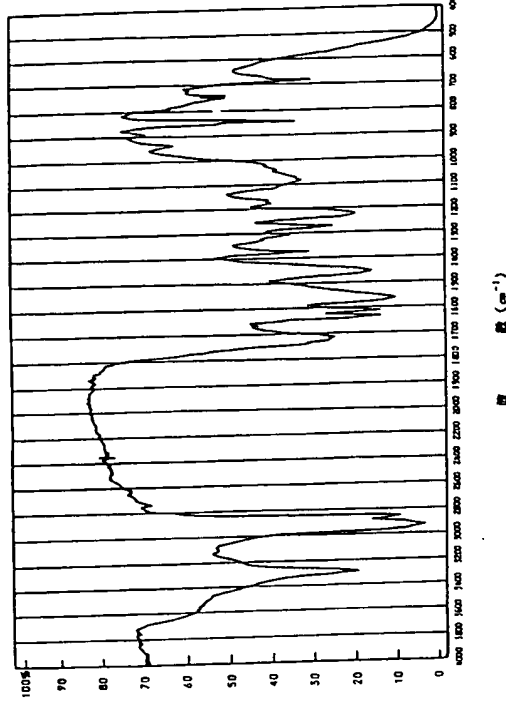
収量2.49g (66.6%) であった。
 得られた生成物の元素分析値を以下に示す。

	C	H	N
実測値 (%)	64.55	6.17	6.78
計算値 (%)	65.66	6.18	6.70

応用例 3

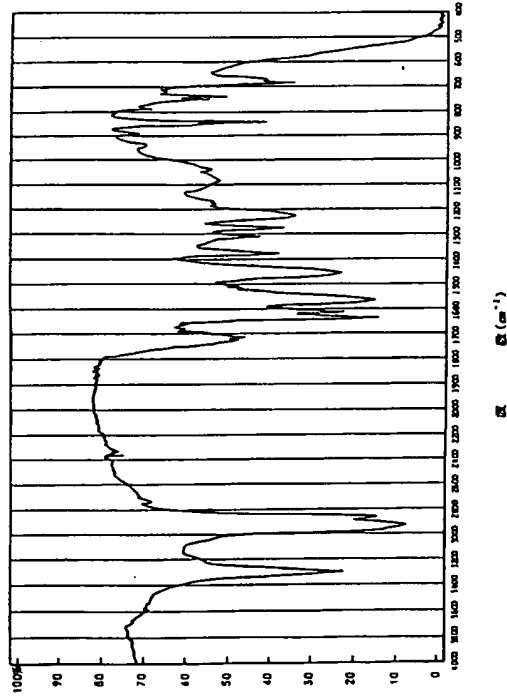
シリカゲル (E.メルク社製) クロソファー-31 (4000, 10μ) を3-アミノプロピルトリエタシランで処理したものに、実施例4で得られたアミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) を充填させ、ステレンス製の長さ25

表 1 図



波 長 (nm)

第 2 図



手続特許正 257 (自発)

「実例 6」

昭和 62 年 6 月 5 日

特許庁長官 黒田明雄 殿

キシランビス (3,5-ジメチルフェニルカルバマート) の合成



1. 事件の表示
特開昭 62-65989 号
2. 発明の名称
多量のアルキル置換フェニルカルバマート
結晶性
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
(250)ダイセル化学工業株式会社
4. 代理人
東京都中央区日本橋横山町 1 の 3 中井ビル
(6389)井西士 古 谷 啓

5. 補正の対象
明細書の発明の明確な説明の欄
得られた生成物の元素分析値を以下に示す。

6. 補正の内容
(1) 明細書 20 頁 3 行及び 4 行間に次の記述を加入

	C	H	N
実測値 (%)	63.95	6.03	6.60
計算値 (%)	64.57	6.14	6.57

実例 4



実例 6 で得られたキシランビス (3,5-ジメチルフェニルカルバマート) 0.675g を 12ml のクロロホルムに溶解し、3-アミノプロピルトリエトキシシランで処理したシリカゲル (E.メルク社製) クロスファーマ 314000, 10 μ m) 2.70g に 4 回に分けて保持した。ヘキサン/2-アプロパノール (90/10) で粒粒分別した後、ヘキサン/流動パラフィン (2/1) に分能させ、スラリ状態で長さ 25cm、内径 0.46cm のカラムに充填し、光学分析用カラムとした。

このカラムにより、増幅後としてヘキサン/2-アプロパノール (90/10) を用い、流速 0.5 ml/min、温度 25°C の条件下で、表-4 に示す各種のラセミ化合物の光学分析を行ったところ、表-4 に示すような結果が得られた。

ラセミ化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
	1.40	1.47	1.15	0.84	1.42	1.44
	1.79 (+)	1.15	1.05	1.65	2.36 (-)	1.41
	1.72 (+)	1.16	1.23	1.41	1.46 (+)	1.38
	1.72 (+)	1.16	1.23	1.41	1.46 (+)	1.38

特開昭63-178101(9)

表-4の続き

ラセミ体*	k', [†]	α , [†]	B ₂ , [†]
	1.33	1	—
	2.97	1.02	—
Co(acac) ₃	1.60	2.57	2.20(1)

(注) *1 Ph, Tr, acacは表-2と同じ意味を示す。

*2 k',[†], α , B₂は表-1と同じ意味を示す。